

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 3 of 3

File: DWPI

Feb 19, 2004

DERWENT-ACC-NO: 2004-334247

DERWENT-WEEK: 200433

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Beta-substituted propenyl group pendant polyolefin resin for molding, has structure in which beta-substituted propenyl group is suspended in polyolefin molecular chain

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OILS & FATS CO LTD (NIOF)

PRIORITY-DATA: 2002JP-0206641 (July 16, 2002)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2004051649 A	February 19, 2004		022	C08F008/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2004051649A	July 16, 2002	2002JP-0206641	

INT-CL (IPC): C08F 8/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004051649A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The polyolefin resin has a structure in which beta -substituted propenyl group is suspended in the polyolefin molecular chain.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for the manufacture of beta -substituted propenyl group pendant polyolefin resin. The method involves mixing a polyolefin resin and an addition cleavage type chain transfer agent, and reacting at 30 deg. C or more.

USE - For molding.

ADVANTAGE - The polyolefin resin has excellent grafting property. Gel fraction of the polyester resin is reduced. Manufacture of polyolefin resin in which the amount of beta -substituted propenyl groups are increased, is obtained efficiently and simply.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004051649A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A17 A32

CPI-CODES: A04-G01B; A10-E03;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51649

(P2004-51649A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 8/00

F 1

C08F 8/00

テーマコード (参考)

4 J 100

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2002-206641 (P2002-206641)

(22) 出願日

平成14年7月16日 (2002.7.16)

(71) 出願人

000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者

高村 真澄

愛知県半田市花園町5-4-6

(72) 発明者

内田 均

愛知県岡崎市柱町神明7-1

(72) 発明者

山本 良樹

愛知県知多郡武豊町西門8

(72) 発明者

杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 グラフト反応性に優れ、かつ得られるグラフトポリマーのゲル分率が低くなる、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン分子鎖中に β 置換プロペニル基が懸垂された構造を有する β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。ポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤を原料として反応させる β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法において、30℃以上の温度でこれらを加熱・混合することを特徴とする β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン分子鎖中に β 置換プロペニル基が懸垂された構造を有する β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【請求項 2】

数平均分子量が 1,000~10,000,000 であり、かつポリオレフィン分子鎖中へ懸垂された β 置換プロペニル基が 1 分子当たり 0.004~12500 個の割合である請求項 1 に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【請求項 3】

懸垂された β 置換プロペニル基が樹脂中において 0.1~30 重量%である請求項 1 に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。 10

【請求項 4】

β 置換プロペニル基が 2-フェニル-1-プロペニル基である請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【請求項 5】

ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【請求項 6】

ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。 20

【請求項 7】

ポリオレフィン樹脂がオレフィン系エラストマーである請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【請求項 8】

ポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤を原料として反応させる β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法において、30℃以上の温度でこれらを加熱・混合することを特徴とする請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【請求項 9】

付加開裂型連鎖移動剤が 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンである請求項 8 に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。 30

【請求項 10】

さらにラジカル重合開始剤を原料に添加することを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【請求項 11】

さらにラジカル補足剤を原料に添加することを特徴とする請求項 8~10 のいずれか 1 項に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【請求項 12】

ラジカル補足剤がニトロキシド化合物である請求項 11 に記載の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラフト反応性に優れ、かつ得られるグラフトポリマーのゲル分率が低くなる、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂の中でもポリオレフィン樹脂は、軽量、低コスト、成形性、耐薬品性、機械強度に優れるため、フィルム、繊維、成形材料として様々な用途に使用されている。 50

【0003】

しかしながら、ポリオレフィン樹脂は極性が低いことから、塗装性や異質材料との接着性や相溶性の点で劣っているという問題がある。

これらの問題を解決するため、一般にポリオレフィン樹脂と極性の強いエチレン性不飽和単量体（例えば、無水マレイン酸等）とのグラフト共重合体を改質剤として使用するが、ポリオレフィン樹脂はそのような極性の強いエチレン性不飽和単量体との反応性が乏しいため、公知の改質剤では十分な改質効果が得られなかった。

このような欠点を改善するため、直接ポリオレフィン樹脂と極性の強いエチレン性不飽和単量体とをグラフト反応させるのではなく、一旦、ポリオレフィン樹脂に二重結合を導入した化合物を得てから、それをグラフト反応させる試みがなされている。

10

【0004】

例えば、特開平5-194631号公報では、ビニルメタクリレートやアリルメタクリレート等の分子内に反応性の異なる二つの不飽和二重結合を有するエチレン性不飽和単量体をポリオレフィン樹脂の製造時に添加することにより、ポリオレフィン樹脂に二重結合としてビニル基又はアリル基を導入した化合物を得る方法が提案されている。

また、特開平7-252327号公報では、アリルメタクリレート等の分子内に反応性の異なる二つの不飽和二重結合を有するエチレン性不飽和単量体をラジカル重合開始剤の存在下でポリオレフィン樹脂と共に加熱して、ポリオレフィン樹脂にアリル基を導入した化合物を得る方法が提案されている。

【0005】

20

【発明が解決しようとする課題】

ところが、特開平5-194631号公報に開示されたものは、ビニルメタクリレート等と原料オレフィンとの間における共重合性の乏しさから、二重結合の導入量が極めて低くなり、十分に特性が発揮できないという欠点があった。また、特開平7-252327号公報に開示されたものも、二重結合が導入される反応よりもポリオレフィン樹脂の架橋反応や分解反応が優先的に起こるため、二重結合の導入量は極めて低くなり、十分に特性が発揮できないという欠点があった。

【0006】

この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、グラフト反応性に優れ、かつ得られるグラフトポリマーのゲル分率が低くなる、β置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂およびその製造方法を提供することにある。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

以下に、本発明を示す。

(1) ポリオレフィン分子鎖中にβ置換プロペニル基が懸垂された構造を有するβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

(2) 数平均分子量が1,000~10,000,000であり、かつポリオレフィン分子鎖中へ懸垂されたβ置換プロペニル基が1分子当たり0.004~12500個の割合である前記(1)のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

40

【0008】

(3) 懸垂されたβ置換プロペニル基が樹脂中において0.1~30重量%である前記(1)のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

(4) β置換プロペニル基が2-フェニル-1-プロペニル基である前記(1)~(3)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

【0009】

(5) ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂である前記(1)~(4)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

(6) ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である前記(1)~(4)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

50

【0010】

(7) ポリオレフィン樹脂がオレフィン系エラストマーである前記(1)～(4)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂。

(8) ポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤を原料として反応させるβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法において、30℃以上の温度でこれらを加熱・混合することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【0011】

(9) 付加開裂型連鎖移動剤が2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンである前記(8)のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

(10) さらにラジカル重合開始剤を原料に添加することを特徴とする前記(8)又は(9)のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【0012】

(11) さらにラジカル補足剤を原料に添加することを特徴とする前記(8)～(10)のいずれかのβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

(12) ラジカル補足剤がニトロキシド化合物である前記(11)のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法。

【0013】

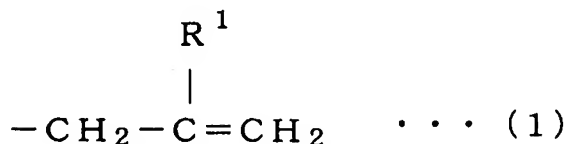
【発明の実施の形態】

以下にこの発明について詳細に説明する。

本発明のβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン分子の幹ポリマー中及び／又はポリマー分子の末端に、即ちポリオレフィン分子鎖中に、β置換プロペニル基、好ましくは下記式(1)で示されるβ置換プロペニル基が懸垂された構造を有する樹脂である。

【0014】

【化1】



【0015】

(式中R¹はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基(−COOR^m、ここでR^mは炭素数1～4のアルキル基を示す。)を示す。)

前述のポリオレフィン樹脂とは、一般的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数が2以上のα-オレフィン(以下、α-オレフィンと略す)の単独重合体、2種以上のα-オレフィンの共重合体、α-オレフィンと他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、又はこれらの混合物である。

これらの中では、経済性の観点からポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂又はオレフィン系エラストマーが好ましい。

以下にそれぞれの樹脂について詳細に説明する。

【0016】

ポリエチレン樹脂としては、ポリエチレンの単独重合体、ポリエチレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物が使用できる。

具体的には、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、超高密度ポリエチレン(VHDPE)等が挙げられる。

また、これらのポリエチレン樹脂は、生産性の観点から通常0.01~100g/10分のメルトフローレート(JIS K 7210:190℃、荷重2.16kg)、0.88~0.98g/cm³の密度(ASTM D 1505)を有するものが好ましい。

【0017】

ポリプロピレン樹脂としては、ポリプロピレンの単独重合体、ポリプロピレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物を使用できる。中でもエチレン含有率として1~10重量%であるプロピレン-エチレンのランダム又はブロック共重合体が好ましい。またこれらのポリプロピレン樹脂は、生産性の観点から通常0.01~100g/10分のメルトフローレート(JIS K 7210:230℃、荷重2.16kg)を有するものが好ましい。

10

【0018】

オレフィン系エラストマーとしては、2種以上の α -オレフィン共重合体ゴム、又は α -オレフィンとエチレン性不飽和単量体との共重合体、及びこれらの混合物を使用できる。具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン-ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム(EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM)等のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムや、エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム(EVA)、エチレン-メタクリル酸共重合体(EMA)、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体(EGMA)等が挙げられる。

【0019】

また、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM)のジエン成分としては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン等の非共役ジエンや、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。

20

これらのオレフィン系エラストマーのうち、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン-ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム(EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM)等のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが好ましく、中でもエチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム(EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM)がより好ましい。

生産性の観点から、これらのオレフィン系エラストマーは極限粘度 $[\eta]$ (135℃、デカリン中)として0.1~40デシリットル/gを持つものが好ましい。

30

【0020】

前述の β 置換プロペニル基は、原料の付加開裂型連鎖移動剤がポリオレフィン樹脂中に発生させたポリオレフィン分子のポリマーラジカルに反応した後、付加開裂型連鎖移動剤の骨格から三級ラジカルが脱離した残鎖として生じる。

β 置換プロペニル基の具体例としては、例えば、2-フェニル-1-プロペニル基、2-シアノ-1-プロペニル基、2-メチルエステル-1-プロペニル基、2-エチルエステル-1-プロペニル基、2-プロピルエステル-1-プロペニル基、2-ブチルエステル-1-プロペニル基等が挙げられる。

中でもポリオレフィン分子主鎖の切断を抑制する観点から2-フェニル-1-プロペニル基が好ましい。

40

【0021】

本発明における懸垂された β 置換プロペニル基の量は、例えば、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の高温GPCにより求めた数平均分子量(M_n)と¹H-NMRから求めた二重結合量とから計算される。 β 置換プロペニル基の懸垂量の割合は、1分子当たり0.004~12500個の割合であることが好ましい。

β 置換プロペニル基の懸垂量の割合が、1分子当たり0.004個未満の場合、エチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を持つ改質効果は不十分となり好ましくない。一方、 β 置換プロペニル基の懸垂量の割合が、1分子当たり12,500個を超える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

【0022】

50

また、本発明における β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の分子量は、高温GPCによるスチレン換算した数平均分子量として1,000~10,000,000の範囲にあることが好ましく、2,000~5,000,000の範囲にあることがより好ましい。

数平均分子量が1,000未満の場合、エチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を改質剤として使用した時に、機械的物性が低下するため好ましくない。また数平均分子量が10,000,000を超える場合、エチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を持つ改質効果は不十分となり好ましくない。

【0023】

また、本発明の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、懸垂された β 置換プロペニル基が樹脂中に0.1~30重量%の範囲であるとエチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を持つ改質効果が優れる点で好ましい。

β 置換プロペニル基が0.1重量%未満の場合、エチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を持つ改質効果は不十分となるため好ましくない。また β 置換プロペニル基が30重量%を超える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

【0024】

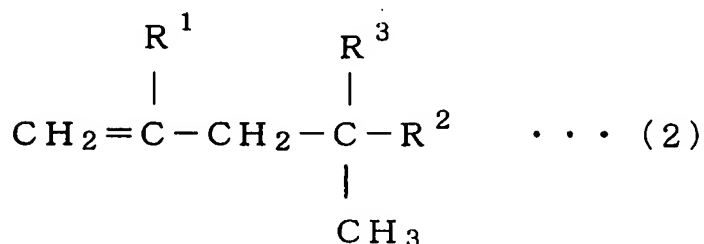
次に、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の製造方法について説明する。 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、原料をポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤とし、例えば、これらを加熱・混合することによって反応させ製造することができる。

【0025】

ここで、付加開裂型連鎖移動剤は、付加開裂型の性質を持つ公知の連鎖移動剤の全てが含まれるが、特に下記式(2)で示される付加開裂型連鎖移動剤が好ましい。

【0026】

【化2】



【0027】

(式中 R^1 、 R^2 はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基($-\text{COOR}^m$ 、ここで R^m は炭素数1~4のアルキル基を示す。)、 R^3 は水素基又はメチル基を示す。)

【0028】

付加開裂型連鎖移動剤の具体例としては、例えば、2,4-ジフェニル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2-フェニル-4-シアノ-1-ペンテン、2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテン、 α -(2-メチル-プロパン酸メチル)スチレン、 α -(2-メチル-プロパン酸エチル)スチレン、 α -(2-メチル-プロパン酸プロピル)スチレン、 α -(2-メチル-プロパン酸ブチル)スチレン、 α -(2,2-ジメチル-プロパン酸メチル)スチレン、 α -(2-フェニル-プロピル)アクリロニトリル、 α -(2-メチル-2-フェニル-プロピル)アクリロニトリル、2,4-ジシアノ-1-ペンテン、2,4-ジシアノ-4-メチル-1-ペンテン、 α -(2-メチル-プロパン酸メチル)アクリロニトリル、 α -(2,2-ジメチル-プロパン酸メチル)アクリロニトリル、 α -(2-フェニル-プロピル)アクリル酸メチル、 α -(2-メチル-2-フェニル-プロピル)アクリル酸メチル、 α -(2-シアノ-プロピル)アクリル酸メチル、 α -(2-メチル-2-シアノ-プロピル)アクリル酸メ

チル、 α -(2-メチルプロパン酸メチル)アクリル酸メチル、 α -(2,2-ジメチルプロパン酸メチル)アクリル酸メチル等が挙げられる。

【0029】

中でも β 置換プロペニル基の懸垂量の観点から、一般式(1)中の R^1 がフェニル基である付加開裂型連鎖移動剤が好ましく、特に経済性の観点から、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン及び2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。

【0030】

ここで用いる付加開裂型連鎖移動剤の添加量は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.2~40重量部が好ましく、0.5~20重量部がより好ましい。

10

付加開裂型連鎖移動剤の添加量が0.2重量部未満では、 β 置換プロペニル基の懸垂量が十分ではなくなり、エチレン性不飽和単量体との反応にて得られるグラフト共重合体が持つ改質効果は弱くなるため好ましくない。一方、付加開裂型連鎖移動剤の添加量が40重量部を超えると置換プロペニル基の懸垂量が過多となりポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

【0031】

本発明において、原料をポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤とし、ポリオレフィン樹脂に β 置換プロペニル基を懸垂させる際、ラジカル重合開始剤の存在下に加熱する方法とすることは、反応効率の観点から好ましい。

ここで、ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生する公知の化合物の全てが含まれる。

20

【0032】

ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルペルオキシド類や、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン等のペルオキシケタール類や、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸等のペルオキシエステル類や、メチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類や、クメンヒドロキペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、パラメタンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類や、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類や、イソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類や、過硫酸アンモン、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩や、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

30

【0033】

中でも、 β 置換プロペニル基の懸垂量が増加する観点からは、ジアルキルペルオキシド類のジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3の使用が好ましい。

40

【0034】

ここでラジカル重合開始剤の添加量は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1~5重量部である。ラジカル重合開始剤の添加量が10重量部を超えると、ポリオレフィン樹脂の分解や架橋が起こり易くなるため好ましくない。

【0035】

ポリオレフィン樹脂に付加開裂型連鎖移動剤を添加した後、加熱・混合する際において、 β 置換プロペニル基の懸垂量の増加及び β 置換プロペニル基を懸垂する側鎖長を長くするという観点から、エチレン性不飽和単量体を併用使用することもできる。

50

【0036】

ここで、エチレン性不飽和単量体の具体例としては、例えば、単官能のスチレン、p-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系ビニル単量体や、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-イソシアネートエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のエステル基含有ビニル単量体や、酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体や、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸若しくは無水カルボン酸含有ビニル単量体や、ジビニルベンゼン(オルト体、メタ体、パラ体)等のスチレン系ジビニル単量体や、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のジ若しくはトリ(メタ)アクリレート系ビニル単量体や、及びジアリルフタレート等のジアリル系単量体が挙げられる。

10

20

【0037】

中でも、 β 置換プロペニル基の懸垂量の観点から、フェニル骨格を有するスチレン、p-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系ビニル単量体、ジビニルベンゼン(オルト体、メタ体、パラ体のいずれかに限定されない。)等のスチレン系ジビニル単量体や、及びジアリルフタレートが好ましい。これらは単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0038】

ポリオレフィン樹脂に付加開裂型連鎖移動剤を添加した後、加熱混合する際において、ゲル化又は樹脂の劣化を防止する目的でラジカル補足剤を使用することが好ましい。ラジカル補足剤の具体例としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等の1次酸化防止剤や、ジ-ラウリル-チオ-ジ-プロピオネート、ジ-ステアリル-チオ-ジ-プロピオネート、トリ-ス-ノニルフェニル-ホスファイト等の2次酸化防止剤や、ニトロキシド化合物(f)が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上を併用して用いる。

30

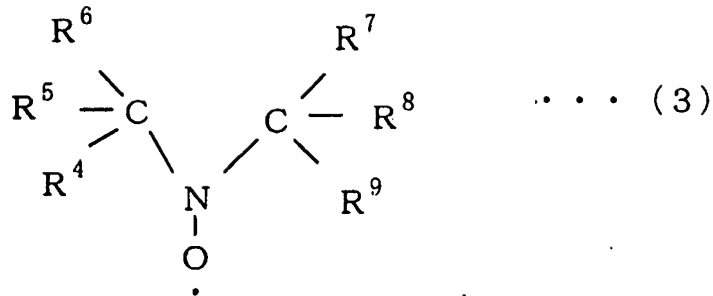
【0039】

中でも、エチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を得る際にゲル化を効率よく抑制できる点で、下記式(3)~(5)で示されるニトロキシド化合物(f)はより好ましい。

40

【0040】

【化3】



10

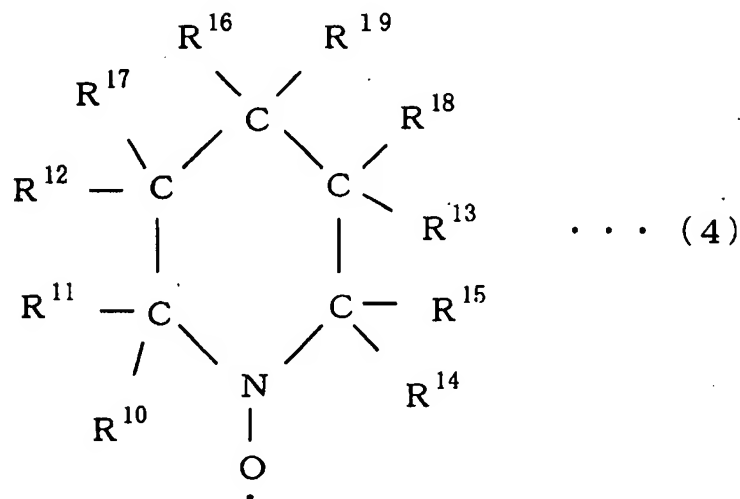
【0041】

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。また、 R^6 、 R^7 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

【0042】

【化4】

20



30

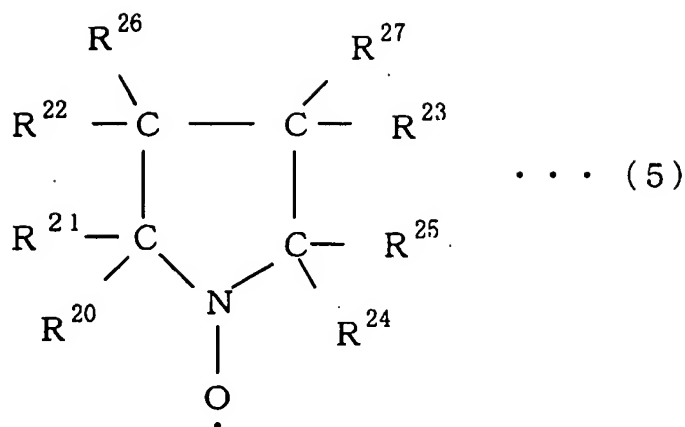
【0043】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。また、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

40

【0044】

【化5】



10

【0045】

(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。また、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

20

【0046】

前述の式(3)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルニトロキシド、ジ(1-ヒドロキシプロピル)ニトロキシド、ジ(2-ヒドロキシプロピル)ニトロキシド、ジ(2-アミノプロピル)ニトロキシド、ジ(2-スルホニルプロピル)ニトロキシド、ジ(2-カルボニルプロピル)ニトロキシド、ジ(2-シアノプロピル)ニトロキシド、*N*-*t*-ブチル-1-ジエチルホスホン-2,2-ジメチルプロピルニトロキシド等が挙げられる。

【0047】

また、式(4)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ、2,2,6,6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペリジニル-1-オキシ、2,2,6,6-テトラメチル-5-スルホニルピペリジニル-1-オキシ、2,2,6,6-テトラメチル-5-アミノピペリジニル-1-オキシ、2,2,6,6-テトラメチル-5-カルボキシピペリジニル-1-オキシ、2,2,6,6-テトラメチル-5-シアノピペリジニル-1-オキシなどが挙げられる。

30

【0048】

また、式(5)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジフェニルピロリジル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチルピロリジニル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-ヒドロキシピロリジニル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-スルホニルピロリジニル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-アミノピロリジニル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-カルボキシピロリジニル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-シアノピロリジニル-1-オキシ、2,2,3,5,5-ペンタメチルピロリジル-1-オキシ、2,2,3,5,5-ヘキサメチルピロリジル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-フェニルピロリジル-1-オキシ等が挙げられる。

40

【0049】

上述のニトロキシド化合物のなかでは、ジ-*t*-ブチルニトロキシド、*N*-*t*-ブチル-1-ジエチルホスホン-2,2-ジメチルプロピルニトロキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジフェニルピロリジル-1-オキシ、2,2,5,5-テトラメチルピロリジニル

50

－１－オキシ、２，２，５，５－テトラメチル－３－ヒドロキシピロリジニル－１－オキシ、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシ、２，２，６，６－テトラメチル－５－ヒドロキシピペリジニル－１－オキシが好ましく挙げられ、ジ－ｔ－ブチルニトロキシド、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシ、２，２，６，６－テトラメチル－５－ヒドロキシピペリジニル－１－オキシがより好ましいものとして挙げられる。

【００５０】

ここでニトロキシド化合物の添加量は、ポリオレフィン樹脂１００重量部に対し１０重量部以下であり、より好ましくは０．１～５重量部である。ニトロキシド化合物の添加量が１０重量部を超えると、β置換プロペニル基の懸垂量が減少するため好ましくない。

10

【００５１】

本発明におけるポリオレフィン樹脂にβ置換プロペニル基を懸垂させる際、ラジカル重合開始剤とラジカル補足剤を組み合わせる添加し、加熱する方法は、反応効率と樹脂のゲル化又は劣化防止の観点からより好ましい方法である。

【００５２】

ポリオレフィン樹脂にβ置換プロペニル基を懸垂させる際、原料を加熱・混合するが、ここではポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤等が十分に混合されて反応できる条件の全て適用できる。

例えば、押出成形機、パンバリーミキサー、ニーダー、ニーダールーダー等を用いて反応させる溶融混練法や、溶解可能な溶媒を用いて均一な溶液とした状態で反応させる溶液反応法や、パウダー、シート等の状態で反応させる固相反応法等いずれの方法でも製造できる。

20

このうち、簡便性、経済性の観点から、溶融混練法がより好ましい方法である。

【００５３】

また、反応温度は、３０℃以上が好ましい。

ここで、好ましい温度範囲は、ラジカル重合開始剤を添加する場合には、３０～３００℃であり、ラジカル重合開始剤を添加しない場合には、１００～３００℃である。

ラジカル重合開始剤を添加しない場合に反応温度が１００℃未満であると、反応速度が遅くなり過ぎる傾向にある。同様にラジカル重合開始剤を添加しない場合に３０℃未満であると、反応速度が遅くなり過ぎる傾向にある。一方、いずれの場合も反応温度が３００℃を超えると重合速度が速くなりすぎて、その制御が難しくなる傾向にある。

30

【００５４】

【実施例】

次に、実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。尚、これらの例において、「部」や「％」とあるのは、特に断りの無い限り、すべて「重量部」および「重量％」を意味する。

【００５５】

また、各例中の各測定項目は以下の方法に従って行った。

(１) メルトフローレート

JIS K 7210 (190℃、荷重2.16 kg) に準じてメルトフローレート (表中、MFRと略記) の測定を行った。

40

(２) ゲル分率

ソックスレー抽出器中にβ置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂若しくはグラフト共重合体1 g、及びシクロヘキサン40 gを入れた後、溶媒の沸点温度で24時間をかけて抽出を行った。

そして、円筒濾紙中からシクロヘキサンを取り除いて得られる抽出残分の重量 (g) と抽出前のサンプルの重量 (g) とからゲル分率 (ゲル分率 (％) = (抽出残分の重量 (g) / (抽出前のサンプルの重量 (g) × 100) を求めた。

【００５６】

(３) β置換プロペニル基の懸垂量の割合

50

β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂 1 g をシクロヘキサン 40 g に添加し、70℃の温度で溶解させた後、メタノール 200 g に滴下して再沈殿させた。沈殿物を濾別・乾燥させたものを、重シクロヘキサンに溶解後、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて、以下に示す方法で β 置換プロペニル基の懸垂量の割合（個／分子、表中、懸垂量の割合と略記）を定量した。

【0057】

例えば、 $^1\text{H-NMR}$ 測定において、検出される β 置換プロペニル基（置換基がフェニル基の場合）は、以下に帰属される。

2. 8 p p m ; メチレンプロトン

4. 7 と 5. 1 p p m ; メチレン二重結合のプロトン

7. 0 ～ 7. 2 p p m ; ベンゼン環プロトン

したがって、メチレン二重結合のプロトンの積算面積（A）とポリオレフィン成分のエチレン又はプロピレンから誘導されるメチレンプロトン（1. 3 p p m）またはメチルプロトン（0. 8 ～ 0. 9 p p m）の積算面積（B）との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレン又はプロピレンのモル分率（C）から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル数（ $M = A \times C / B$ ）を求めることができる。

【0058】

次に β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィンの重合度（n）は、数平均分子量（ M_n ）をモル分子量（ M_w ）で割ることによって算出する。

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル数（M）と β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィンの重合度（n）との積（ $M \times n$ ）として β 置換プロペニル基の懸垂量の割合（ β 置換プロペニル基の懸垂量の割合（個／分子）） $= M \times n = A \times C \times M_n / (B \times M_w)$ を求めることができる。

【0059】

（5）グラフト反応率

グラフト共重合体 1 g をキシレン 40 g に添加し、120℃の温度で溶解した。それをメタノール 200 g に攪拌しながら滴下し、再沈殿させた。沈殿物を濾別・乾燥させたものを熱プレス（230℃、5 MPa）することにより厚さ 0. 2 mm のフィルムを作成した。

【0060】

赤外吸収スペクトルにより、無水マレイン酸に帰因するピーク（無水カルボン酸の収縮ピーク： 1870 cm^{-1} ）の吸光度を測定し、検量線法により導入された無水マレイン酸含有率（%）を計算した。

そしてグラフト反応率（グラフト反応率（%） $=$ ポリオレフィン樹脂に導入された無水マレイン酸含有率（%） \div 仕込み無水マレイン酸含有率（%） $\times 100$ ）を求めた。

ここで仕込み無水マレイン酸含有率（%）とは、無水マレイン酸と β プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂を反応させる際に、仕込んだ無水マレイン酸と β プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂との総量に対する無水マレイン酸の含有率（%）のことである。

【0061】

以下の実施例、比較例及び表中の略記号は次の物質を示す。

PE：ポリエチレン（商品名：スミカセン G 401、住友化学（株）製）

PP：ブロックポリプロピレン（商品名：ジェイアロマー PB 370A、サンアロマー（株）製）

EPR：エチレン-プロピレン共重合体ゴム（商品名：EP02P、（株）JSR製）

EPDM：エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（商品名：EP57P、ジェイエスアール（株）製）

MSD：2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（商品名：ノフマー MSD、日本油脂（株）製）

MSC：2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテン

【0062】

S t : スチレン (三菱化学 (株) 製)

A M A : アリルメタクリレート (三菱化学 (株) 製)

H - 2 5 B : 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ヘキサン (商品名: パーヘキサ 2 5 B、日本油脂 (株) 製)

D C P : ジクミルペルオキシド (商品名: パークミル D、日本油脂 (株) 製)

B H T : 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (商品名: ノクラック 2 0 0 0、大内新興化学 (株) 製)

T E M P O : 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシ

H - T E M P O : 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 5 - ヒドロキシピペリジニル - 1 - オキシ ((株) ヒュルス製)

M A N : 無水マレイン酸

【0063】

実施例 1

(実施例 1 - 1)

P E (密度: 0.9、メルトフローレート (J I S K 7 2 1 0 (19℃、荷重 2.16 kg): 4.0 g / 10 分) 100 部と M S D 5 部とを混合攪拌機で 5 分間混合した後、内径が 30 mm、L / D が 30 の二軸型押出機にて、窒素雰囲気下、290℃の温度で溶融混練することにより、2 - フェニル - 1 - プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を製造した。

次に、製造したポリオレフィン樹脂を ¹H - N M R (日本ブルカー (株) 製: A V 4 0 0 型) にて分析した。

0.8 ~ 0.9 ppm; メチルプロトン (B) 3 H (0)、

1.3 ppm; メチレンプロトン (B) 2 H (235.8)、

2.8 ppm; メチレンプロトン 2 H (1.02)、

4.7 ppm、5.1 ppm; メチレン二重結合のプロトン (A) 2 H (1)、

7.0 ~ 7.2 ppm; ベンゼン環プロトン 5 H (2.54)

() 内の数値は、ピークの相対強度を示す。

【0064】

メチレン二重結合のプロトンの積算面積 (A) とポリオレフィン成分のエチレンから誘導されるメチレンプロトン (1.3 ppm) の積算面積 (B、ここではポリオレフィン樹脂がポリエチレンであるため、メチレンプロトンを用いる) との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレンのモル比 (C、ここでは 1 となる。) から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル数 ($M = C \times (A / 2) / (B / 2)$) を求めると、 $M = 1 \times (1 / 2) / (235.8 / 2) = 0.00424$ となる。

【0065】

次に β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィンの重合度 (n) は、数平均分子量 (M_n) をモル分子量 (M_w) で割ることによって算出した。ここで、数平均分子量は、以下の条件で測定した。

(1) 装置: W a t e r s 社製高温 G P C 装置 150 - C V、

(2) 溶離液: オルトジクロロベンゼン、

(3) サンプル、カラム、検出器温度: 135℃、

(4) ポンプ温度: 60℃、

(5) カラム: T S K g e l G M H H R - H (20) H T (20 cm) × 2 本

【0066】

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル数 (M) と β プロペニル基ペンダントポリオレフィンの重合度 (n) との積 ($M \times n$) として β 置換プロペニル基の懸垂量の割合 (β 置換プロペニル基の懸垂量の割合 (個 / 分子) = $M \times n = A \times C \times M_n / (B \times M_w)$) を求めることができる。

ここでは、

10

20

30

40

50

β 置換プロペニル基の懸垂量の割合 (個/分子)

$= 0.00424 \times 21000 / 28 = 3.2$ となる。

この2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を用いて、さらに、メルトフローレート、ゲル分率を求めた。その結果を表1に示す。

【0067】

(実施例1-2)

次に、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂100部、MAN5部、H-25B0.5部、アセトン1部を混合攪拌機で5分混合した後、内径が30mm、L/Dが30の二軸型押出機で熔融混練（窒素雰囲気下、220℃）することにより、ポリマレイン酸がグラフトされたポリオレフィン樹脂（表中、グラフト共重合体と略記）を製造した。

10

これを用いてメルトフローレート、ゲル分率及びグラフト反応率を求めた。その結果を表5に示す。

【0068】

実施例2

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにH-25B1部を追加添加し、そして熔融・混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表1に示す。

20

【0069】

実施例3

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、MSD量を5部から0.1部に変更し、さらにH-25B1部を追加添加し、そして熔融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表1に示す。

【0070】

実施例4

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、MSD量を5部から30部に変更し、さらにH-25B1部を追加添加し、そして熔融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表1に示す。

30

【0071】

実施例5

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、MSDの代わりにMSCを用い、さらにH-25B1部を追加添加し、そして熔融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

40

【0072】

実施例6

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにH-25B10部を追加添加し、そして熔融・混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

【0073】

実施例7

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を

50

得る際、PE100部の代わりにPP（密度0.9、メルトフローレート（JIS K 7210：230℃、荷重2.16kg）1.3g/10分）100部を用い、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融・混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂（実施例7-1）、及びそれにポリマレイン酸がグラフトしたポリオレフィン樹脂（実施例7-2）を得、そして同様に各種評価を行った。それらの結果を表2及び表5に示す。

【0074】

実施例8

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、PE100部の代わりにEPR（メルトフローレート（JIS K 7210：230℃、荷重2.16kg）：3g/10分）100部を用い、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から180℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

【0075】

実施例9

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、PE100部の代わりにEPDM（メルトフローレート（JIS K 7210：230℃、荷重2.16kg）：0.4g/10分）100部を用い、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から180℃にすること以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂、及びそれにポリマレイン酸がグラフトしたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表3に示す。

【0076】

実施例10

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにSt5部及びH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表3に示す。

【0077】

実施例11

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにDCP1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表3に示す。

【0078】

実施例12

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにBHT1部及びH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表3に示す。

【0079】

実施例13

実施例1において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらにTEMPO1部及びH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、同様の方法で2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を

表 4 に示す。

【0080】

実施例 1 4

実施例 1 において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらに St 5 部、H-25B1 部及び H-TEMPO 1 部を追加添加し、そして熔融混練する温度を 290℃ から 220℃ にしたこと以外は、同様の方法で 2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0081】

実施例 1 5

実施例 1 において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、さらに TEMPO 10 部及び H-25B1 部を追加添加し、そして熔融・混練する温度を 290℃ から 220℃ にしたこと以外は、同様の方法で 2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0082】

比較例 1

PE (密度: 0.9、メルトフローレート (JIS K 7210 (19.0℃、荷重 2.16 kg): 4.0 g/10 分) 100 部、MAN 5 部、H-25B0.5 部、アセトン 1 部を混合攪拌機で 5 分混合した後、内径が 30 mm、L/D が 30 の二軸型押出機で熔融混練 (窒素雰囲気下、220℃) することにより、ポリマレイン酸がグラフトされたポリオレフィン樹脂を得、そして各種評価を行った。その結果を表 5 に示す。

【0083】

比較例 2

実施例 1 において、2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂を得る際、PE 100 部の代わりに PP (密度 0.9、メルトフローレート (JIS K 7210: 230℃、荷重 2.16 kg) 1.3 g/10 分) 100 部、及び MSD 5 部の代わりに AMA 5 部を用い、さらに H-25B1 部を追加添加し、そして熔融・混練する温度を 290℃ から 220℃ にしたこと以外は、同様の方法でアリル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂 (比較例 2-1)、及びそれにポリマレイン酸がグラフトしたポリオレフィン樹脂 (比較例 2-2) を得、そして同様に各種評価を行った。それらの結果を表 2 及び表 5 に示す。

【0084】

【表 1】

10

20

30

表 1

			実施例			
			1 (1-1)	2	3	4
配合成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	PE	100	100	100	100
	連鎖移動剤	MSD	5	5	0.1	30
	有機過酸化物	H-25B	-	1	1	1
熔融混練温度 (°C)			290	220	220	220
β置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の物性	MFR (g/10分)		3.3	2.4	1.8	2.8
	ゲル分率 (%)		3	6	7	2
	懸垂量の割合 (個/分子)		3.2	4.8	2.1	5.4

10

20

【 0 0 8 5 】

【 表 2 】

表 2

			実施例				比較例 2 (2-1)
			5	6	7 (7-1)	8	
配合成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	PE	100	100	-	-	-
		PP	-	-	100	-	100
		EPR	-	-	-	100	-
	連鎖移動剤	MSD	-	5	5	5	-
		MSC	5	-	-	-	-
	有機過酸化物	H-25B	1	10	1	1	1
	モノマー	AMA	-	-	-	-	5
熔融混練温度 (°C)			220	220	220	180	220
β置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の物性	MFR (g/10分)		2.4	1.6	12	2.3	61
	ゲル分率 (%)		4	5	0	2	1
	懸垂量の割合 (個/分子)		3.7	4.5	2.9	3.6	2.4

30

40

【 0 0 8 6 】

50

【表 3】

表 3

			実施例			
			9	10	11	12
配合成分 (部)	ポリオレフィン 樹脂	PE	—	100	100	100
		EPDM	100	—	—	—
	連鎖 移動剤	MSD	5	5	5	5
	モノマー	St	—	5	—	—
	有機 過酸化物	H-25B	1	1	—	1
		DCP	—	—	1	—
	ゲル化 防止剤	BHT	—	—	—	1
熔融混練温度 (°C)			180	220	220	220
β置換プロペニル基 ペンダントポリオレ フィン樹脂の物性		MFR (g/10分)	0.4	2.4	2.3	2.5
		ゲル分率 (%)	4	3	4	3
		懸垂量の割合 (個/分子)	3.9	4.0	4.4	4.7

10

20

【0087】

【表 4】

表 4

			実施例		
			13	14	15
配合成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	PE	100	100	100
	連鎖移動剤	MSD	5	5	5
	モノマー	St	—	5	—
	有機過酸化物	H-25B	1	1	1
	ゲル化防止剤	TEMPO	1	—	10
		H-TEMPO	—	1	—
溶融混練温度 (°C)			220	220	220
β置換プロペニル基 ペンダントポリオレフィン樹脂の物性		MFR (g/10分)	2.7	2.7	2.8
		ゲル分率 (%)	1	1	0
		懸垂量の割合 (個/分子)	4.9	4.8	4.8

10

20

【 0 0 8 8 】

【表 5】

表 5

		実施例		比較例	
		1 (1-2)	7 (7-2)	1	2 (2-2)
配合成分 (部)	二重結合含有樹脂	100	100	100	100
	モノマー	MAN	5	5	5
	有機過酸化物	H-25B	0.5	0.5	0.5
	その他	アセトン	1	1	1
熔融混練温度 (°C)		220	220	220	220
グラフト共重合体の物性	MFR	1.8	2.7	3.1	14.6
	ゲル分率 (%)	6	0	30	1
	グラフト反応率 (%)	54	64	10	23

【0089】

(注) 比較例 1 に使用した樹脂は原料樹脂 (PE) である。

【0090】

実施例 1 と比較例 1 との比較 (表 5) から、マレイン酸をグラフトしてグラフト共重合体を得る反応において、通常の PE を原料とする場合と比較して、本発明の 2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂である β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、グラフト反応性に優れ、かつグラフト共重合体のゲル分率が低くなることが明らかとなった。

また、実施例 7 と比較例 2 との比較 (表 5) から、特開平 7-252327 号公報に準じた方法で得られるアリル基がペンダントされたポリオレフィン樹脂と比較して、本発明の 2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリオレフィン樹脂である β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、グラフト反応性に優れ、かつグラフト共重合体のゲル分率が低くなることが明らかとなった。

また、通常ポリプロピレン樹脂などのラジカル崩壊型樹脂にラジカル重合開始剤を用いてエチレン性不飽和単量体とのグラフト共重合体を製造する方法では、比較例 2 (表 5) で示したように、MFR が大きくなり樹脂として機能しなくなってしまう。それに対して、本発明の 2-フェニル-1-プロペニル基が懸垂されたポリプロピレン樹脂 (実施例 7、表 5) は、グラフト共重合体を製造する際の MFR の低下が少ないことが明らかとなった。

【0091】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン分子鎖中に β 置換プロペニル基が懸垂された構造を有する β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂を不飽和エチレン性単量体とのグラフト共重合体を得る際に原料として用いると、不飽和エチレン性単量体とのグラフト反応性が高くなり、かつゲル分率の低いグラフト共重合体を製造できる。

また本発明の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂を製造する際、ポリオレ

フィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤を加熱・混合し反応させることによって、優れた特性を有する β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂を簡便に製造できる。

また本発明の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂を製造する際、付加開裂型連鎖移動剤として2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを用いることによって、 β 置換プロペニル基の懸垂量の割合の高いポリオレフィン樹脂を簡便に製造できる。

さらに、本発明の β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂を製造する際、ポリオレフィン樹脂及び付加開裂型連鎖移動剤をラジカル重合開始剤の存在下で反応させることによって、 β 置換プロペニル基の懸垂量の割合の高いポリオレフィン樹脂を簡便に製造できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA02Q AA03P AA03Q AA04P AA09P AA15P AA16P AA17P AA19P
AA19Q AA21P AG04Q AR22R AS02R AS03R AS11R AU21R BA20H BA40H
BC43H BC44H CA01 CA04 CA05 CA31 HA61 HA62 HC33 HC36
HC59